

На правах рукописи

ПАШКИНА Динара Азатовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГИДРАЗИДОВ *П-ТРЕТ*-БУТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ
И ИХ РАВНОВЕСИЯ С ИОНАМИ МЕДИ(II)
В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в лаборатории органических комплексообразующих реагентов ФГБУН Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук
Гусев Вадим Юрьевич

Официальные оппоненты: **Кудряшова Ольга Станиславовна**,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный
научно-исследовательский университет»,
заведующий научно-исследовательским
отделом химии

Лакиза Наталья Владимировна,
кандидат химических наук, доцент,
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры
аналитической химии

Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии
Уфимского научного центра Российской
академии наук, г. Уфа

Защита состоится 30 мая 2013 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан «29» апреля 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Неудачина Л.К.

Актуальность темы. Экстракционные методы извлечения, разделения и концентрирования элементов находят всё более широкое применение как в лабораторной практике, так и в промышленных процессах. Развитие этих методов главным образом связано с получением новых более совершенных реагентов. В основе экстракции лежат гомогенные и гетерогенные равновесия с участием реагента и катиона извлекаемого металла. Установление влияния на эти равновесия строения лиганда важно для понимания механизма экстракции. Такие исследования создают фундамент для разработки новых более эффективных экстракционных реагентов.

К перспективным реагентам для использования в экстракции можно отнести N',N' -диалкилгидразиды карбоновых кислот, которые, так же как и незамещённые гидразиды, являются типичными хелатообразующими соединениями. Они способны образовывать с ионами цветных металлов комплексы, которые растворимы в органических растворителях, не смешивающихся с водой, что дает возможность применять эти соединения в экстракционных процессах. В частности N',N' -диалкилгидразиды бензойной кислоты способны эффективно извлекать медь(II) из аммиачных сред, однако их плохая растворимость в предельных углеводородах и довольно узкий интервал pH и концентрации аммиака эффективного извлечения ионов $Cu(II)$ накладывают существенные ограничения на их практическое использование. Модифицировать свойства этих соединений можно введением разветвленных алкильных радикалов в ацильный фрагмент. Следует ожидать, что введение, в частности, в *пара*-положение бензольного кольца объёмного *трет*-бутильного радикала понизит межмолекулярное взаимодействие. Это может не только улучшить растворимость соединений в органических растворителях, но и повлиять на их физико-химические, комплексообразующие и экстракционные свойства, что, в свою очередь, может расширить возможности применения этих соединений в экстракционных процессах. Таким образом, исследование физико-химических свойств в ряду N',N' -диалкилгидразидов *n-трет*-бутилбензойной кислоты, гомогенных и гетерогенных равновесий с участием этих соединений и установление влияния на них N',N' -алкильных радикалов является актуальной задачей и имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Цель работы заключается в установлении влияния N',N' -алкильных радикалов на физико-химические свойства N',N' -диалкилгидразидов *n-трет*-бутилбензойной кислоты и их равновесия с ионами меди(II) в гомогенных и гетерогенных системах.

Задачи исследования:

1. Изучить физико-химические свойства N',N' -диалкилзамещённых гидразидов *n-трет*-бутилбензойной кислоты (растворимость, кислотно-основные свойства, распределение между фазами, устойчивость к гидролизу), необходимые для исследования их как лигандов и оценки возможности их практического применения. Выявить между ними и

строением соединений количественные зависимости.

2. Изучить равновесия комплексообразования гидразидов с ионами меди(II) в гомогенных системах. Определить влияние строения реагентов на прочность комплексов.
3. Исследовать взаимодействия гидразидов с катионами Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) в гетерофазных системах и установить зависимость их экстракционных свойств от строения.
4. На основании полученных данных выявить в ряду исследованных соединений оптимальные экстракционные реагенты для извлечения меди(II).

Научная новизна. Исследованы физико-химические свойства 6 новых соединений – N',N'-диалкилгидразидов *n-трет*-бутилбензойной кислоты (ДАББГ) и незамещенного гидразида *n-трет*-бутилбензойной кислоты. Установлены количественные зависимости растворимости, кислотно-основных свойств и коэффициентов межфазного распределения реагентов от их строения.

Изучены равновесия комплексообразования N',N'-диалкилгидразидов с ионами Cu(II) в гомогенной среде. Установлены состав и строение образующихся комплексов, области их существования, выявлено влияние строения заместителей в функциональной группе реагента на устойчивость комплексных соединений.

Изучены гетерофазные равновесия N',N'-диалкилгидразидов *n-трет*-бутилбензойной кислоты с ионами Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II). Обнаружена высокая селективность исследуемых реагентов к меди(II). Показано, что N',N'-диалкилгидразиды извлекают ионы Cu(II) из аммиачных растворов по катионообменному механизму в виде электронейтрального комплекса состава [Cu(II)]:[лиганд]=1:2. Рассчитаны константы экстракции меди(II).

Практическая значимость. Найдены новые экстракционные реагенты меди(II) для её извлечения из аммиачных сред – N',N'-диалкилгидразиды *n-трет*-бутилбензойной кислоты общей формулы *n-t*-BuC₆H₄CONHN(R)₂, где R = C₆H₁₃ – C₁₀H₂₁, которые превосходят по экстракционной эффективности промышленный реагент класса β-дикетонов Lix 54.

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения N',N'-диалкилгидразидов *n-трет*-бутилбензойной кислоты.

Представленная работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором в Институте технической химии УрО РАН по теме «Исследование равновесий в гетерогенных системах, содержащих соединения металлов и N,O-содержащие органические лиганды» (№ гос. регистрации 01201000652) в 2010-2012 г.г.

Проведённые исследования поддержаны грантом РФФИ (№ 09-03-00281-а).

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на II и III международных конференциях «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2010 и 2012), IV международной конференции «Экстракция

органических соединений – 2010» (Воронеж, 2010), Всероссийской рабочей химической конференции «Бутлеровское наследие-2011» (Казань, 2011).

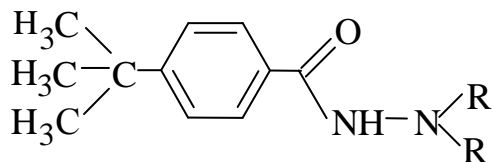
Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, перечня цитируемой литературы и 1 приложения; содержит 113 страниц, 31 рисунок, 25 таблицы и 107 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении раскрыта актуальность работы, определены цели и задачи, показана практическая значимость и новизна.

Первая глава посвящена обзору литературы по способам получения, физико-химическим и комплексообразующим свойствам гидразидов ароматических кислот и их производных. Из обзора следует, что эти соединения довольно хорошо изучены, однако в литературе отсутствуют сведения о гидразидах ароматических кислот, имеющих алифатические заместители в ароматическом кольце, которые могут оказать значительное влияние на комплексообразующие и экстракционные свойства. Мало сведений об исследованиях гетерофазных процессов с участием гидразидов и их практическом применении.

Во второй главе даны сведения о приборах, реактивах и методиках исследования, используемых в работе. Объектами исследования служили гидразиды *n*-трет-бутилбензойной кислоты, общей формулы:



где R – H (ГББК), CH₃ (ДМГ), i-C₄H₉ (i-ДБГ), C₄H₉ (ДБГ), C₆H₁₃ (ДГГ), C₈H₁₇ (ДОГ), C₁₀H₂₁ (ДДГ)

Все соединения представляют собой белые кристаллические вещества.

Третья глава содержит результаты исследования физико-химических свойств реагентов, необходимые для изучения взаимодействий с ионами металлов в гомогенных и гетерогенных системах (растворимость, кислотно-основные свойства, распределение между фазами, устойчивость к гидролизу).

В таблице 1 приведены данные по растворимости исследуемых соединений, полученные гравиметрическим методом. Незамещенный гидразид *n*-трет-бутилбензойной кислоты (ГББК) хорошо растворяется в алифатических спиртах, плохо в воде и практически нерастворим в углеводородных растворителях. Соединения с R ≥ C₆H₁₃ обладают очень хорошей растворимостью в гексане и керосине. Введение трет-бутильного радикала в *пара*-положение бензольного кольца, как и предполагалось, значительно увеличило растворимость исследуемых соединений в предельных углеводородах по сравнению с аналогичными производными бензойной кислоты. Это дает возможность использовать их для экстракции не только в

лабораторных целях, но и рассматривать соединения с $R \geq C_6H_{13}$ в качестве потенциальных промышленных экстракционных реагентов.

Табл. 1. Растворимость соединений n - t - $BuC_6H_4CONHN(R)_2$ при 25°C

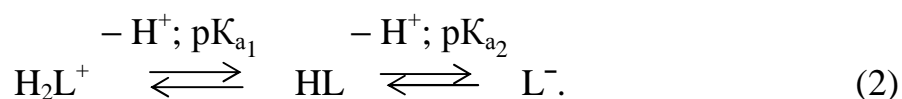
Раствори- тель	Растворимость, $\frac{г/л}{моль/л}$						
	ГББК	ДМГ	i-ДБГ	ДБГ	ДГГ	ДОГ	ДДГ
вода	$\frac{1,0}{0,005}$	$\frac{0,85}{0,0039}$	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р
EtOH	$\frac{263,6}{1,37}$	$\frac{285,8}{1,29}$	$\frac{142,2}{0,46}$	$\frac{475,2}{1,56}$	–	–	–
i-AmOH	$\frac{52,0}{0,27}$	$\frac{157,1}{0,71}$	$\frac{182,4}{0,60}$	$\frac{410,4}{1,35}$	$\frac{437,4}{1,21}$	–	–
о-ксилол	$\frac{8,6}{0,045}$	$\frac{9,7}{0,044}$	$\frac{116,2}{0,38}$	$\frac{230,0}{0,76}$	–	–	–
гексан	$\frac{0,2}{0,001}$	$\frac{0,18}{0,008}$	$\frac{6,4}{0,021}$	$\frac{13,7}{0,045}$	$\frac{>930}{>2,23}$	$\frac{>1000}{>2,40}$	$\frac{>450}{>0,95}$
керосин	–	–	$\frac{8,5}{0,028}$	$\frac{16,2}{0,053}$	$\frac{>1020}{>2,83}$	$\frac{>1380}{>3,32}$	$\frac{>590}{>1,25}$

Найдена линейная зависимость между значениями растворимости ДБГ ($\ln S$) и параметрами Гильдебранта (δ) растворителей, которая описывается уравнением (1):

$$\ln S = 1,98 \cdot \delta - 17,76 \quad (r = 0,9918). \quad (1)$$

Она позволяет прогнозировать растворимость соединения в растворителе с известным значением этого параметра (δ).

Кислотно-основные равновесия в растворах исследуемых реагентов можно изобразить схематически (2):



Здесь HL – молекула реагента, H_2L^+ и L^- – его протонированная и депротонированная формы соответственно. Величина pK_{a_1} характеризует основные свойства соединений, а pK_{a_2} – кислотные. Кислотно-основные свойства изучались спектрофотометрическим методом. Полученные значения этих величин приведены в табл. 2.

Табл. 2. Значения pK_{a1} и pK_{a2} соединений n - t -BuC₆H₄CONHN(R)₂ ($P = 0,95$; $n = 5-9$)

R	pK_{a1}	pK_{a2}
H	3,63±0,03	12,6±0,1
CH ₃	3,28±0,07	13,8±0,1
i-C ₄ H ₉	2,47±0,01	14,3±0,1
C ₄ H ₉	3,20±0,03	14,2±0,1
C ₆ H ₁₃	3,09±0,03	14,6±0,1
C ₈ H ₁₇	2,98±0,01	-
C ₁₀ H ₂₁	2,93±0,03	-

Видно, что N',N'-алкилирование незамещенного гидразида вызвало заметное уменьшение как кислотных свойств (pK_{a2}), так и основных (pK_{a1}). В ряду ДАББГ с увеличением длины углеводородных радикалов в функциональной группе основные свойства ослабевают, что связано с ростом стерических препятствий, которые затрудняют присоединение протона к молекуле реагента, особенно у i-ДБГ. Кислотные свойства также заметно уменьшаются. Это обусловлено увеличением +I-эффекта радикалов.

Найдена удовлетворительная линейная корреляция между значениями pK_{a1} и стерическими константами N',N'-алкильных радикалов (E_s), которая выражается уравнением (3):

$$pK_{a1} = 0,88 \cdot E_s + 3,27 \quad (r = 0,9985). \quad (3)$$

Также у исследуемых реагентов, за исключением ДГГ, наблюдается линейная зависимость значений pK_{a2} от констант Кабачника (σ_ϕ), которые характеризуют индукционные эффекты N',N'-заместителей, описываемая уравнением (4):

$$pK_{a2} = -1,30 \cdot \sigma_\phi + 12,59 \quad (r = 0,9986). \quad (4)$$

У исследуемых соединений наблюдаются такие же закономерности изменения кислотно-основных свойств с ростом длины N',N'-алкильных радикалов, как и для N',N'-диалкилгидразидов бензойной кислоты (ДАГБК).

В случае незамещенного гидразида наличие *трет*-бутильного радикала в *пара*-положении бензольного кольца несколько увеличивает основные и ослабляет кислотные свойства по сравнению с гидразидом бензойной кислоты ($pK_{a1} = 3,37$, $pK_{a2} = 12,2$). В случае N',N'-диалкилзамещенных производных заметно изменяются только основные свойства (N',N'-дигексилгидразид бензойной кислоты: $pK_{a1} = 2,83$, $pK_{a2} = 14,6$).

Одной из важных характеристик реагентов, используемых в экстракционных процессах, является их коэффициент распределения между фазами (D_{HL}). Чем больше его значение, тем меньше унос реагента с водной фазой.

В качестве органической фазы применяли п-ксилол или гексан. В качестве водной фазы использовали растворы 0,5 моль/л HCl и 1 моль/л NH₃. Полученные значения приведены в таблице 3.

Табл. 3. Коэффициенты распределения *n-t*-BuC₆H₄CONHN(R)₂ (HL)

R	М.м.	lg М.м.	lg D _{HL}		
			HCl	NH ₃	
			0,5 моль/л	1 моль/л	
			п-ксилол	п-ксилол	гексан
i-C ₄ H ₉	304	2,47	2,7	3,1	–
C ₄ H ₉	304	2,47	1,4	3,9	3,8
C ₆ H ₁₃	360	2,56	2,1	н/о	4,7
C ₈ H ₁₇	416	2,62	3,3	н/о	н/о
C ₁₀ H ₂₁	472	2,67	4,4	н/о	н/о

Зависимость lgD_{HL} ДАББГ с неразветвлёнными N',N'-алкильными радикалами между ксилолом и солянокислой водной средой от lg М.м. удовлетворительно описывается следующим корреляционным уравнением (5):

$$\lg D_{HL} = 15,6 \lg \text{М.м.} - 37,48 \quad (r = 0,9918). \quad (5)$$

За счет введения *трет*-бутильного радикала в бензольное кольцо ацильного остатка значения коэффициентов распределения ДАББГ увеличились по сравнению с аналогичными значениями для ДАГБК.

Значения lgD_{HL} в солянокислой и аммиачной средах у ДОГ и ДДГ сопоставимы со значениями для промышленных экстракционных реагентов меди(II) класса оксиоксимонов (lgD_{HL} = 3,6-4,0).

Изучение степени гидролиза проводили при кипячении растворов гидразидов в 0,5 моль/л H₂SO₄ и 1 моль/л KOH в течение 4-х часов. ГБК разлагался на 90% при кипячении в щелочи и на 30% в кислоте. ДАББГ оказались устойчивы к гидролизу в этих средах. Степень гидролиза не превышала 3% в кислой и 0,5% в щелочной средах для ДБГ, гидролиз реагентов с большей длиной N',N'-радикалов не был обнаружен. Введение в бензольное кольцо *трет*-бутильного радикала увеличило устойчивость этих соединений в сравнении со структурными аналогами бензойной кислоты, что может быть вызвано положительным индукционным эффектом этого заместителя, благодаря которому повышается дробный отрицательный заряд на амидном атоме азота.

Четвертая глава посвящена изучению равновесий комплексообразования меди(II) с ДАББГ в гомогенных средах. Исследованы системы, содержащие катионы Cu(II) и N',N'-диметил- (ДМГ), N',N'-дибутил- (ДБГ) и N',N'-диизобутил-(i-ДБГ) гидразиды *n-трет*-бутилбензойной кислоты в водно-спиртовых средах. Электронные спектры смесей соли металла и реагентов,

снятые в слабокислой и щелочной средах, не являются суперпозициями спектров их компонентов. Это свидетельствует о протекании процессов комплексообразования. Для определения областей существования образующихся комплексов была изучена зависимость светопоглощения растворов смесей соли меди(II) с ДМГ от pH среды (рис. 1). Видно, что комплексообразование в системе Cu(II) – ДМГ начинается в кислой среде (pH ~ 1). Наличие горизонтальных участков на кривых 1-3 свидетельствуют о существовании различных комплексов: положительно заряженных в области значений pH 3 - 5 и электронейтрального при pH > 6 (заряд комплексов определён методом ионного обмена). Для ДБГ и i-ДБГ характер данных зависимостей аналогичен. Соотношение компонентов в комплексах определяли методом молярных отношений. Обработка полученных данных проводилась билогарифмическим методом. Было показано, что в слабокислой (pH ~ 4,4) и щелочной (pH ~ 9,1) средах образуются комплексы с соотношением [Cu(II)]:[ДМГ]=1:1 и 1:2.

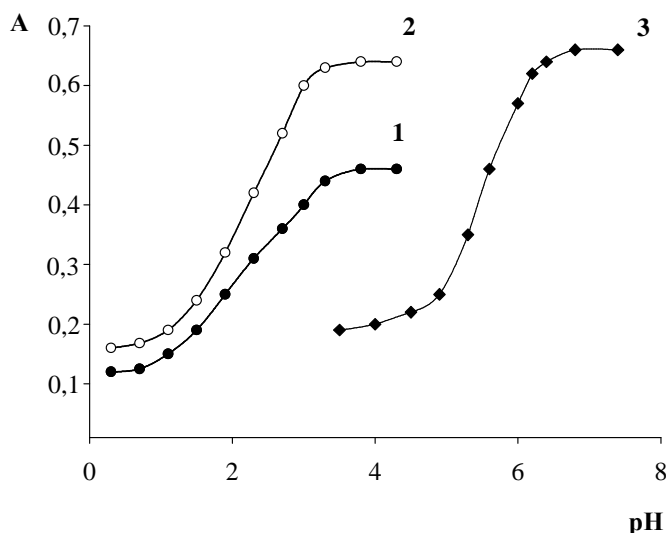


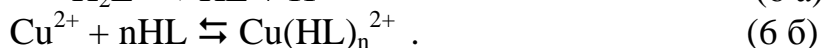
Рис. 1. Зависимость оптической плотности (A) растворов Cu(II) с ДМГ от pH.

1 – [CuCl₂] = 3,0 ммоль/л; [ДМГ] = 3,0 ммоль/л, среда: H₂O – EtOH = 1:3, λ = 720 нм; l = 5 см.

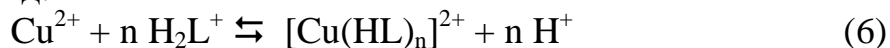
2 – [CuCl₂] = 3,0 ммоль/л; [ДМГ] = 6,0 ммоль/л, среда: H₂O – EtOH = 1:3, λ = 720 нм; l = 5 см.

3 – [CuCl₂] = 0,1 ммоль/л; [ДМГ] = 0,2 ммоль/л, среда: H₂O – EtOH = 1:9, λ = 330 нм; l = 5 см.

Комплексообразование меди(II) в кислой среде с реагентом (HL) можно представить следующими уравнениями:



Здесь n = 1, 2, H₂L⁺ - протонированная форма реагента. Суммарное уравнение будет иметь вид:



Исходя из уравнения 6, константа равновесия будет иметь вид:

$$K_p = \frac{[\text{Cu}(\text{HL})_n^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{L}^+]^n} \quad (7)$$

Введем обозначение:

$$Q = \frac{[\text{Cu}(\text{HL})_n^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{L}^+]^n} \quad (8)$$

Подставив Q в уравнение (7) и прологарифмировав его, получим:

$$\lg K_p = \lg Q - n \text{pH} \quad (9)$$

Из уравнения (9) можно определить число выделившихся при взаимодействии компонентов ионов водорода, которое равно значению тангенса угла наклона прямой зависимости $\lg Q$ от pH . Это позволяет установить, в какой форме лиганд входит в состав комплекса. Тангенс угла наклона для комплекса с соотношением $[\text{Cu(II)}]:[\text{ДМГ}] = 1:1$ равен 1,1, для комплекса с соотношением $[\text{Cu(II)}]:[\text{ДМГ}] = 1:2$ – 2,0. Таким образом, число протонов выделившихся при взаимодействии компонентов смеси равно числу молекул реагента, вошедших в состав комплекса и, следовательно, все они входят в состав координационных соединений в нейтральной форме.

Константа равновесия для реакции образования заряженного комплекса с $n = 1$ согласно уравнению (7) будет иметь вид:

$$K_p = \frac{[\text{Cu(HL)}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{L}^+]} \quad (10)$$

Для преобразования умножим числитель и знаменатель уравнения (10) на $[\text{HL}]$:

$$K_p = \frac{[\text{Cu(HL)}^{2+}] \cdot [\text{HL}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HL}] \cdot [\text{H}_2\text{L}^+]} = K_{\text{уст. I}} \cdot K_{a_1},$$

где $K_{\text{уст. I}}$ – константа устойчивости комплекса $[\text{Cu(HL)}^{2+}]$;

K_{a_1} – константа кислотной диссоциации протонированной формы (H_2L^+) реагента.

Из него выразим $K_{\text{уст. I}}$:

$$K_{\text{уст. I}} = \frac{K_p}{K_{a_1}} \quad (11)$$

Прологарифмировав это уравнение, получим:

$$\lg K_{\text{уст. I}} = \lg K_p + \text{p}K_{a_1} \quad (12)$$

Чтобы рассчитать K_p концентрацию $[\text{H}_2\text{L}^+]$ представили в виде $\alpha \cdot C_{\text{HL}}$, где C_{HL} – концентрация не связанного в комплекс лиганда (равна разности между его начальной концентрацией и концентрацией лиганда, входящего в состав координационного соединения); α – доля его протонированной формы, которая рассчитывается по формуле (13):

$$\alpha = \frac{[\text{H}_2\text{L}^+]}{[\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}^+]} = \frac{\frac{[\text{HL}] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a_1}}}{[\text{HL}] + \frac{[\text{HL}] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a_1}}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a_1}}{[\text{H}^+]}} \quad (13)$$

Исходя из уравнения (7) для заряженного комплекса с соотношением $[\text{Cu(II)}]:[\text{ДМГ}] = 1:2$ константа равновесия имеет следующий вид:

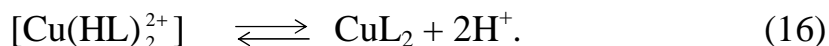
$$K_p = \frac{[\text{Cu}(\text{HL})_2^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{L}^+]^2} = \frac{[\text{Cu}(\text{HL})_2^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{HL}]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{L}^+]^2 \cdot [\text{HL}]^2} = K_{\text{уст. II}} \cdot K_{a1}^2 \quad (14)$$

После преобразований, аналогичных выше приведенным, получаем выражение для $K_{\text{уст. II}}$:

$$K_{\text{уст. II}} = \frac{K_p}{K_{a1}^2}, \text{ или } \lg K_{\text{уст. II}} = \lg K_p + 2 \text{ p}K_{a1}, \quad (15)$$

где $K_{\text{уст. II}}$ – константа устойчивости комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2^{2+}]$.

При увеличении pH окраска раствора комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2]^{2+}$ меняется с синей на красную, что связано с процессом образования электронейтрального комплекса, которое сопровождается выделением двух протонов (тангенс угла наклона зависимости $\lg Q$ от pH равен 1,8). Его образование можно представить уравнением:



Константа равновесия этой реакции имеет вид:

$$K_p = \frac{[\text{CuL}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}(\text{HL})_2^{2+}]} \quad (17)$$

Уравнение (17) можно представить в следующем виде:

$$K_p = \frac{[\text{CuL}_2][\text{H}^+]^2[\text{Cu}^{2+}][\text{HL}]^2[\text{L}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{HL})_2^{2+}][\text{Cu}^{2+}][\text{HL}]^2[\text{L}^-]^2}, \quad (18)$$

после преобразования, которого получаем выражение для расчёта $K_{\text{уст. III}}$:

$$K_p = \frac{K_{\text{уст. III}} \cdot K_{a2}^2}{K_{\text{уст. II}}}; \quad K_{\text{уст. III}} = \frac{K_p \cdot K_{\text{уст. II}}}{K_{a2}^2} \quad (19)$$

Прологарифмировав его, получим уравнение:

$$\lg K_{\text{уст. III}} = \lg K_p + \lg K_{\text{уст. II}} + 2 \text{ p}K_{a2}. \quad (20)$$

Здесь $K_{\text{уст. III}}$ – константа устойчивости комплекса CuL_2 ;

$K_{\text{уст. II}}$ – константа устойчивости комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2^{2+}]$;

K_{a2} – константа кислотной диссоциации молекулы лиганда.

Образующееся в щелочной среде комплексное соединение с соотношением $[\text{Cu(II)}]:[\text{реагент}] = 1:1$ сразу переходит в незаряженный комплекс CuL_2 по уравнению реакции (21):



Поэтому его константу устойчивости определить не удалось.

В табл. 4 суммированы рассчитанные значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов меди(II) с исследованными реагентами.

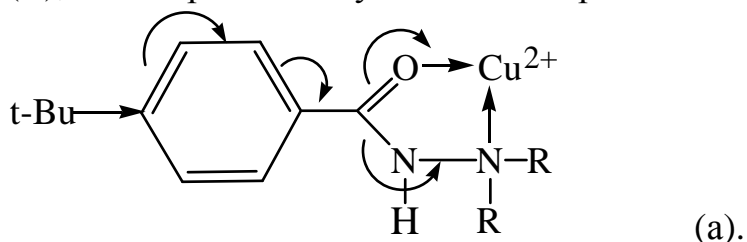
Табл. 4. Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов меди(II) с соединениями общей формулы n - t -BuC₆H₄CONHN(R)₂ (HL) ($P = 0,95$; $n = 5$)

R	[Cu(HL) ²⁺]	[Cu(HL) ₂ ²⁺]	CuL ₂
CH ₃	4,17 ± 0,04	7,16 ± 0,07	23,90 ± 0,05
C ₄ H ₉	3,57 ± 0,13	6,75 ± 0,08	24,50 ± 0,06
i-C ₄ H ₉	3,5 ± 0,2	6,05 ± 0,04	24,80 ± 0,05

Из данных таблицы следует, что алкильные радикалы у аминного атома азота влияют на прочность комплексов с медью(II). С ростом длины заместителей устойчивость заряженных комплексов понижается, нейтральные комплексы, напротив, становятся прочнее. Влияние оказывают пространственный и электронный эффекты N',N'-алкильных радикалов. Устойчивость заряженных комплексов уменьшается с ростом стерических констант заместителей, особенно сильно этот эффект проявляется в комплексах с 2-мя молекулами лиганда. Это видимо, связано с тем, что N',N'-заместители вызывают искажение структуры комплекса и возникновение в ней дополнительных напряжений, поэтому с ростом стерических препятствий у координационного центра их устойчивость падает.

В случае внутрикомплексных соединений пространственный эффект, даже такой существенный как у разветвленных алкильных заместителей, не оказывает влияния на устойчивость комплекса CuL₂. Эти соединения, по-видимому, имеют другую структуру, в которой увеличение длины радикалов и их разветвление не приводит к росту пространственных затруднений. Прочность комплексов увеличивается с возрастанием +I-эффекта N',N'-радикалов.

Введение *трет*-бутильного радикала в *пара*-положение бензольного кольца привело к увеличению прочности заряженных медных комплексов по сравнению с аналогичными комплексами ДАГБК (в случае N',N'-диэтил- и N',N'-дигексилбензогидразидов у комплексов состава [Cu(HL)²⁺] $\lg K_{\text{уст.}} = 3,3$ и $2,9$ соответственно, у комплексов [Cu(HL)₂²⁺] $\lg K_{\text{уст.}} = 6,3$ и $5,3$ соответственно). Такое изменение вызвано положительным индукционным эффектом *t*-Bu заместителя, который вызывает сдвиг электронной плотности химических связей к атому меди(II), что и приводит к увеличению прочности комплекса (а).



Для определения влияния *t*-Bu заместителя на структуру комплекса методом РСА было изучено внутрикомплексное соединение меди(II) с ДМГ – Cu(*n*-*t*-BuC₆H₄CONHN(CH₃)₂)₂. Структура комплекса приведена на рис. 2.

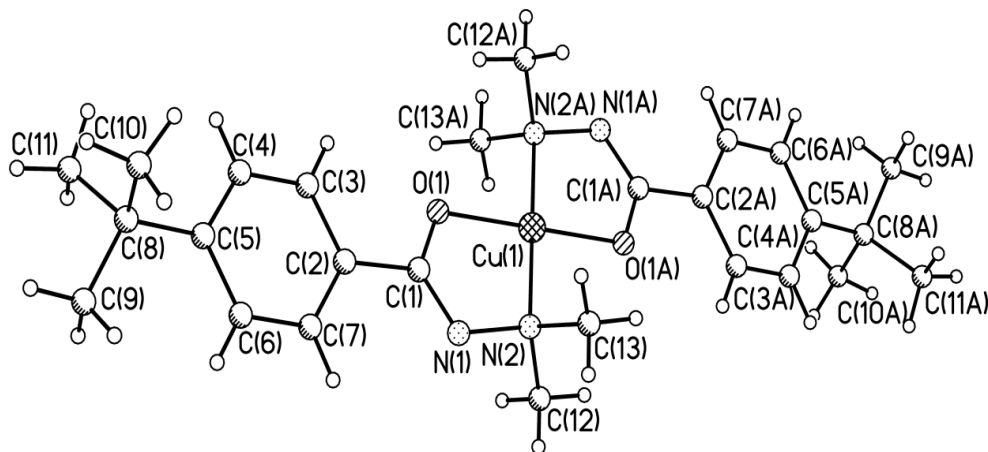


Рис. 2. Структура молекулы и нумерация атомов для комплекса



В состав комплекса лиганды входят в депротонированной форме, координируя медь атомами кислорода и концевого азота. Образующиеся пятичленные хелатные циклы лежат в одной плоскости. Координационный многоугольник атома Cu – слегка искаженный параллелограмм. Метильные группы расположены почти симметрично по обе стороны плоскости металлоцикла. Атомы углерода этих групп находятся на сравнительно небольшом расстоянии от атома Cu (2,851-2,883 Å) и поэтому препятствуют дополнительной координации донорных атомов в его аксиальные положения. Сопоставление структуры исследуемого комплекса со структурой аналогичного комплексного соединения Cu(II) с N',N'-диэтилгидразидом бензойной кислоты показывает, что они имеют одинаковое плоское строение. Наличие *трет*-бутильного радикала в *пара*-положении бензольного кольца почти не сказывается как на валентных углах металлоцикла, так и на длинах связей функциональной группы лиганда.

В пятой главе рассмотрены экстракционные равновесия в системах, содержащих исследуемые гидразиды и ионы Cu(II), Co(II), Zn(II) и Ni(II). Было установлено, что введение *трет*-бутильного радикала в *пара*-положение ароматического кольца гидразидов бензойной кислоты привело к хорошей растворимости в предельных углеводородах, высокой гидролитической устойчивости и высоким коэффициентам распределения между фазами, что расширяет возможности применения этих соединений в гетерофазных процессах. Поэтому представляло интерес исследовать экстракционное поведение этих соединений по отношению к меди(II).

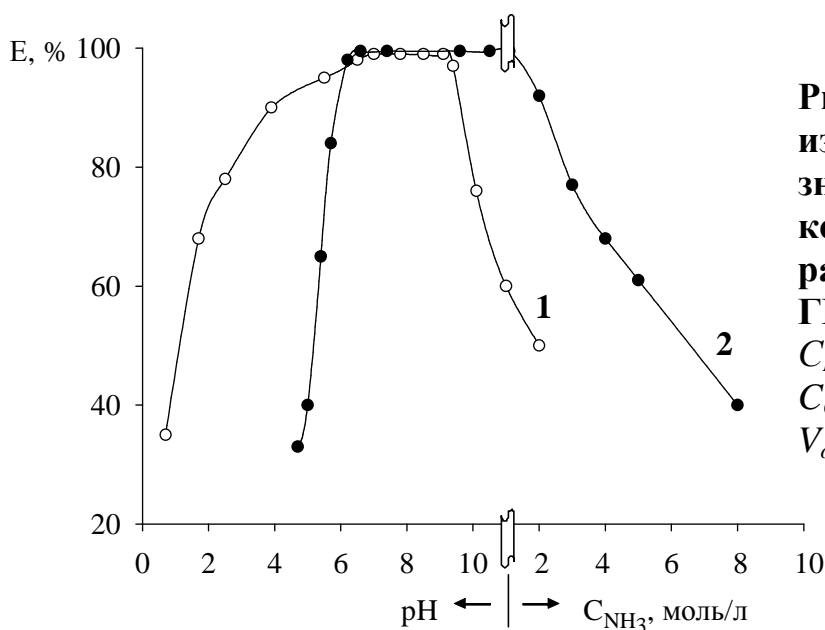
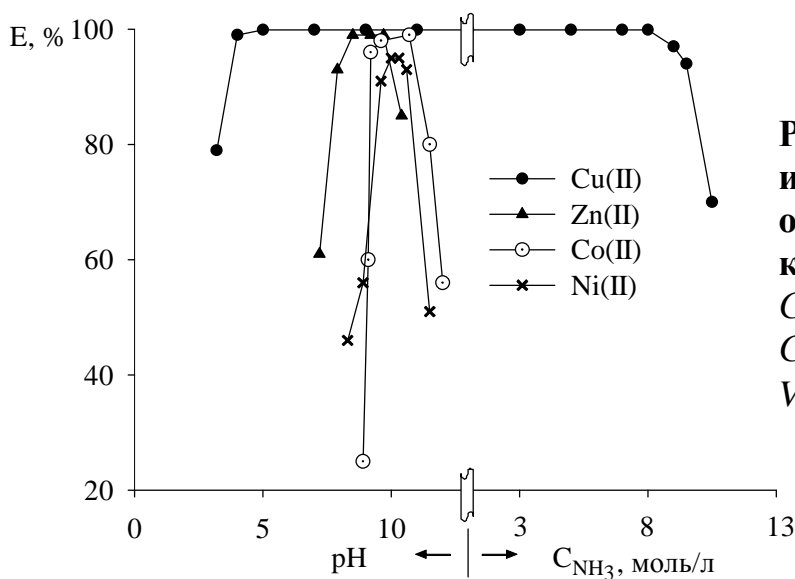


Рис. 3. Зависимость степени извлечения меди(II) от значений pH и концентраций NH_3 растворами соединений ГБК (1) и ДМГ (2).

$C_{HL}=0,05$ моль/л (*i-AmOH*),
 $C_{Cu(II)}=0,005$ моль/л,
 $V_o:V_e = 1:2$, $\tau = 3$ мин.

На рисунке 3 показана зависимость степени извлечения ионов меди(II) растворами ГБК и ДМГ в *i-AmOH*. Из рисунка видно, что N',N'-алкилирование меняет экстракционные свойства соединений - область максимального извлечения меди(II) ДМГ сдвинута в сторону более высоких значений pH и концентраций аммиака по сравнению с ГБК.

Влияние значений pH и концентрации NH_3 на степень извлечения катионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) 0,05 моль/л раствором ДГГ в керосине иллюстрирует рис. 4. Ионы меди(II) экстрагируются в интервале pH 4 – $C_{NH_3} \sim 8$ моль/л. Извлечение катионов Zn(II), Co(II), Ni(II) наблюдается в узких интервалах значений pH. Здесь одновременно имеет место как переход в органическую фазу, так и образование осадков гидроксидов металлов с последующей их локализацией на границе раздела фаз. Катионы Cu(II) извлекаются в наиболее широком интервале значений pH и концентрации аммиака, что позволяет отделять их от сопутствующих элементов.



Если сравнивать ДАББГ с аналогичными гидразидами бензойной кислоты, то очевидно, что введение *трет*-бутильного радикала в *пара*-положение бензольного кольца значительно расширяет область эффективного извлечения меди(II) в сторону более высоких концентраций NH_3 . Интервал извлечения меди N',N' -дигексилгидразидом бензойной кислоты на 98-99% pH 5,4 – $C_{\text{NH}_3} \sim 1$ моль/л. Co(II) , Ni(II) и Zn(II) также извлекаются в довольно узких интервалах pH , но степень извлечения катионов цинка и никеля ДГГ увеличилась на 5-8%.

Изучена зависимость степени извлечения Cu(II) от длины алкильного радикала в ряду соединений n - t - $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{C(O)NHNH}_2$. Видно, что наиболее широкий интервал её максимального извлечения (от $\text{pH} \sim 4,0$ до 8 моль/л NH_3) наблюдается при экстракции с ДГГ. При увеличении длины алкильных радикалов в этом ряду интервал сужается. Для ДБГ, из-за его плохой растворимости в керосине, получить такую зависимость не удалось.

На рисунке 5 продемонстрирована зависимость степени извлечения Cu(II) от природы растворителя на примере ДДГ. Наиболее широкий интервал её максимального извлечения (от $\text{pH} \sim 4,5$ до 7 моль/л NH_3) наблюдается при экстракции с гексаном. С ароматическим растворителем, *о*-ксилолом, интервал извлечения самый узкий (от $\text{pH} \sim 4,5$ до 2 моль/л NH_3). Интервал от $\text{pH} \sim 4,5$ до 4 моль/л NH_3 наблюдается при использовании керосина, его сужение по сравнению с гексаном можно объяснить наличием примесей ароматической природы.

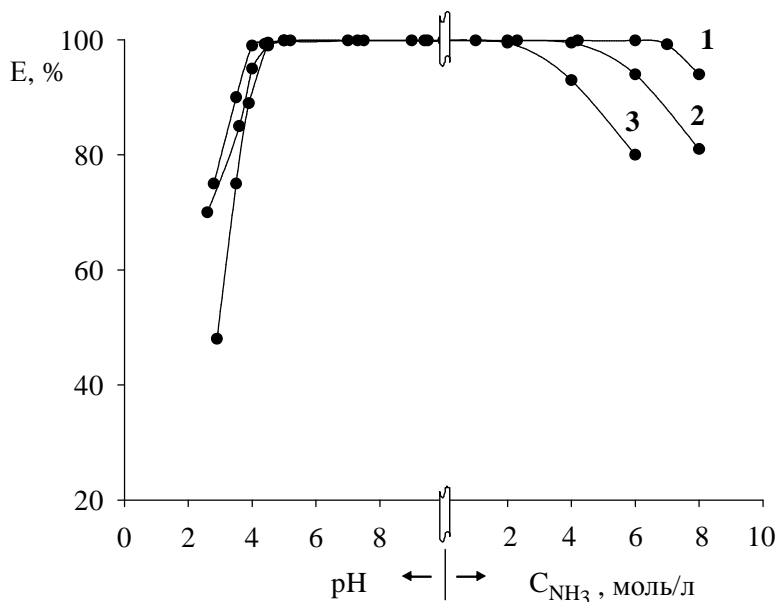


Рис. 5. Зависимость степени извлечения меди(II) от значений pH и концентраций NH_3 растворами ДДГ.

$C_{\text{ДДГ}} = 0,05$ моль/л (1 – гексан, 2 – керосин, 3 – *о*-ксилол);

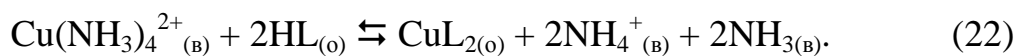
$C_{\text{Cu(II)}} = 0,005$ моль/л,

$V_o:V_v = 1:2$, $\tau = 5$ мин.

Методами молярных отношений, изомолярных серий, сдвига равновесия и ионного обмена установлено, что незамещенный гидразид *n*-*трет*-бутилбензойной кислоты в слабокислой среде экстрагирует медь(II) в виде заряженных комплексов с соотношением $[\text{Cu(II)}]:[\text{лиганд}] = 1:1, 1:2, 1:3$, и нейтральный комплекс состава $[\text{Cu}]:[\text{HL}] = 1:2$ в аммиачной среде. N',N' -Диалкилгидразиды (HL) экстрагируют на всем протяжении pH и концентраций

аммиака медь(II) в виде незаряженного комплекса состава $[\text{Cu(II)}]:[\text{реагент}] = 1:2$ общей формулы CuL_2 .

Экстракционное равновесие извлечения катионов меди(II) N',N' -диалкилгидразидами из аммиачных растворов можно изобразить уравнением (22):



Исходя из уравнения (22) константу экстракции катионов меди(II) рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{CuL}_2][\text{NH}_4^+]^2[\text{NH}_3]^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{HL}]^2}. \quad (23)$$

При экстракции ионов меди(II) раствором ДМГ в i -АмОН получено значение $\lg K_{\text{ex}} = 2,82 \pm 0,06$ ($n = 5$; $P = 0,95$).

В таблице 5 приведены значения $\lg K_{\text{ex}}$ меди(II) ДАББГ и промышленного реагента Lix 54.

Табл. 5. Значения $\lg K_{\text{ex}}$ ионов меди(II) ДАББГ.

$C_{\text{NH}_3} = 0,5$ моль/л, $C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0,2$ моль/л (для i -ДБГ: $C_{\text{KCl}} = 0,6$ моль/л), ($P = 0,95$).

HL	$\lg K_{\text{ex}}$	растворитель	n
i -ДБГ	$-0,5 \pm 0,1$	о-ксилол	7
ДБГ	$3,6 \pm 0,1$	о-ксилол	7
ДГГ	$4,2 \pm 0,1$	керосин	7
ДОГ	$4,5 \pm 0,2$	керосин	7
ДДГ	$4,2 \pm 0,1$	керосин	5
Lix 54	2,38	керосин	—
ДГГБК	$1,6 \pm 0,1$	о-ксилол	5

Видно что, разветвление алкильных радикалов у концевого атома азота гидразидной группы существенно уменьшает экстракционную способность соединения по отношению к меди(II) при её извлечении из аммиачных растворов. Это может быть связано с увеличением стерических препятствий.

ДГГ, ДОГ и ДДГ наиболее эффективно экстрагируют катионы меди(II). У промышленного экстракционного реагента класса β -дикетон – Lix 54 значение логарифма концентрационной константы экстракции, полученное в таких же экспериментальных условиях, равно $\lg K_{\text{ex}} = 2,38$. Таким образом, ДАББГ являются более эффективными экстракционными реагентами меди(II) из аммиачных сред, чем Lix 54.

ДАББГ по экстракционным свойствам заметно превосходят свои структурные аналоги – N',N' -диалкилгидразиды бензойной кислоты, что связано с появлением в бензольном кольце n -*трет*-бутильного радикала. В табл. 5 приведено значение $\lg K_{\text{ex}}$ N',N' -дигексилгидразида бензойной кислоты (ДГГБК) – лучшего по экстракционным свойствам реагента в ряду ДАГБК.

Так как, N',N' -диалкилгидразиды n -*трет*-бутилбензойной кислоты показали высокую эффективность в извлечении меди(II) из аммиачных сред

были исследованы некоторые их характеристики как возможных экстракционных реагентов.

Коэффициентами разделения пары элементов M_1 и M_2 (β_{M_1/M_2}) подтвердили высокую степень селективности ДАББГ по отношению к меди(II). В табл. 6 приведены значения $\beta_{Cu/M}$, полученные при совместном присутствии пары изучаемых элементов в растворе. В данных условиях ионы $Co(II)$, $Ni(II)$ и $Zn(II)$ в водной фазе находятся преимущественно в виде аммиакатов и практически не экстрагируются, что позволяет достичь высокой степени разделения элементов.

Табл. 6. Коэффициенты распределения (D_M) и разделения ($\beta_{Cu/M}$) ионов металлов. $C_{ДГТ} = 0,05$ моль/л (керосин), $C_{M(II)} = 0,005$ моль/л, $C_{NH_3} = 4$ моль/л, $V_o:V_g = 1:1$

Cu(II) / M(II)	$D_{Cu(II)}/D_{M(II)}$	$\beta_{Cu/M}$
Cu(II) / Co(II)	153,7/0,003	51000
Cu(II) / Ni(II)	11,8/0,0003	39000
Cu(II) / Zn(II)	20,1/0,00035	57000

Медьсодержащие аммиачные растворы обычно содержат соли NH_4^+ , которые, согласно уравнению (22), смещают равновесие реакции в сторону образования исходных веществ.

Из табл. 7 видно, что присутствие солей аммония в больших количествах подавляет экстракцию исследуемыми реагентами.

Табл. 7. Влияние солей $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl и $(NH_4)_2CO_3$ на экстракцию меди(II) раствором реагента ДОГ в керосине. $C_{ДОГ} = 0,025$ моль/л, $pH \sim 10$, $V_o : V_g = 1:5$, $\tau = 20$ мин.

$C_{соли}$, моль/л	Е, %		
	NH_4Cl	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2CO_3$
0	99	99	99
0,2	99	99	99
0,4	99	96	93
0,8	99	88	70
1,2	99	74	50
1,6	98	49	30

Особенно сильное влияние оказывает карбонат аммония: степень извлечения $Cu(II)$ снижается при его концентрации 0,8 моль/л (76,8 г/л) до 70%. С ростом содержания солей аммония время достижения равновесия увеличивается. При большом содержании этих солей оно может составлять несколько часов, поэтому снижение степени извлечения меди(II) может быть также связано с недостатком времени встряхивания.

Исследовано влияние различного содержания сульфата аммония и значений pH на экстракцию $Cu(II)$ ДОГ. При увеличении pH исходного

раствора с 7,1 до 9,5 присутствие 3 моль/л (406 г/л) сульфата аммония не влияет на экстракцию Cu(II), но при более высоком значении pH степень извлечения Cu(II) существенно падает.

Количественная резэкстракция $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л меди(II) из органической фазы, содержащей комплекс с ДДГ, легко осуществляется 0,05 моль/л H_2SO_4 при соотношении фаз $V_v:V_o = 1:1$. Полная резэкстракция Cu(II) из органической фазы гидразидами бензойной кислоты протекает при содержании серной кислоты 0,4 моль/л.

В приложении приведена методика экстракционно-фотометрического определения содержания ДАББГ.

ВЫВОДЫ:

1. Исследованы физико-химические свойства новых соединений ряда $n-t$ - $BuC_6H_4CONHN(R)_2$. Установлены линейные корреляции основных свойств реагентов от стерических констант заместителей, кислотных свойств от индукционных констант заместителей, значений коэффициентов межфазного распределения соединений от их молекулярной массы и растворимости от параметра Гильдебранда растворителя.
2. Изучены равновесия в гомогенных системах ДАББГ – Cu(II). Определены состав и строение образующихся комплексов, рассчитаны их константы устойчивости. Показано, что увеличение длины и разветвление N',N' -алкильных радикалов приводят, с одной стороны к уменьшению прочности заряженных комплексов из-за стерического фактора, а с другой, благодаря +I-эффекту, к повышению устойчивости нейтральных комплексов. Установлено, что ДАББГ образуют более прочные заряженные комплексы, чем ДАГБК.
3. Выделены и идентифицированы комплексы с медью(II) составов $[Cu(HL)]Cl_2$ и $[Cu(HL)_2]SO_4 \cdot 2H_2O$ из слабокислых и нейтральных сред, и CuL_2 из аммиачной среды. Методом РСА установлена структура внутрикомплексного соединения ДМГ с Cu(II). Оно имеет плоское строение с симметрично расположенными по обе стороны плоскости металлоциклов метильными группами.
4. Исследованы равновесия ДАББГ с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) в гетерогенных системах. Реагенты экстрагируют медь(II) в виде внутрикомплексного соединения CuL_2 . Установлено, что введение *трет*-бутильного заместителя в бензольное кольцо позволило ДАББГ превзойти по экстракционной способности ДАГБК.
5. На основе полученных зависимостей свойств гидразидов n -*трет*-бутилбензойной кислоты от их строения найдены перспективные экстракционные реагенты для извлечения меди(II) из аммиачных сред – N',N' -диалкилгидразиды n -*трет*-бутилбензойной кислоты с радикалами C_6H_{13} – $C_{10}H_{21}$, превосходящие по экстракционным свойствам промышленный реагент класса β -дикетон – Lix 54.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Муксинова (Пашкина) Д.А., Гусев В.Ю., Радушев А.В. Экстракционно-фотометрическое определение N',N'-диалкилгидразидов *пара-трет*бутилбензойной кислоты в виде комплексов с медью(II) // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24. – № 2. – С. 113-115.
2. Гусев В.Ю., Муксинова (Пашкина) Д.А., Радушев А.В. Экстракция и комплексообразование меди(II) с *пара-трет*бутилбензгидразидом и его N',N'-диметилпроизводным // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 57. – № 4. – С. 593-598.
3. Гусев В.Ю., Радушев А.В., Муксинова (Пашкина) Д.А., Ваулина В.Н. Экстракция меди(II) N',N'-диалкилгидразидами *пара-трет*-бутилбензойной кислоты // Журн. неорг. химии. – 2012. – Т. 57. – № 5. – С. 806-811.
4. Гусев В.Ю., Муксинова (Пашкина) Д.А., Слепухин П.А., Радушев А.В. Кристаллическая структура внутрикомплексного соединения меди(II) с N',N'-диметилгидразидом *пара-трет*бутилбензой кислоты // Коорд. химия. – 2012. – Т.38. – №8. – С. 547-550.
5. Муксинова (Пашкина) Д. А., Гусев В.Ю., Радушев А.В. Экстракция меди(II) N',N'-диизобутилбензгидразидом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2013. – Т. 56. – № 1. – С. 52-55.

Патент:

6. Патент № 2448174 РФ. N',N'-диалкилгидразиды *пара-трет*бутилбензойной кислоты / В.Ю. Гусев, А.В. Радушев, Д.А. Муксинова (Пашкина), В.Н. Ваулина// Опубл. 20.04.2012г. Бюл. № 11.

Другие публикации:

7. Гусев В.Ю., Радушев А.В., Батуева Т.Д., Муксинова (Пашкина) Д.А., Ваулина В.Н. Экстракционные свойства гидразидов и N',N'-диалкилгидразидов // Вестник Пермского университета. – 2012. – Выпуск 1(5) – С. 101-110.
8. Муксинова (Пашкина) Д.А., Гусев В.Ю., Ваулина В.Н., Радушев А.В. Протолитические, комплексообразующие и экстракционные свойства N',N'-диалкилгидразидов *пара-трет*бутилбензойной кислоты // Сборник докладов IV международной конференции «Экстракция органических соединений – 2010». – Воронеж. – 2010. – С. 506.
9. Муксинова (Пашкина) Д.А., Гусев В.Ю., Радушев А.В. N',N'-Диалкилгидразиды *пара-трет*бутилбензойной кислоты как экстракционные реагенты меди(II) из аммиачных сред // Сборник докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград. – 2011. – С. 481.
10. Муксинова (Пашкина) Д.А., Гусев В.Ю., Радушев А.В. Экстракция меди(II) с *пара-трет*бутилбензгидразидом и его N',N'-диметилпроизводным //

Сборник докладов XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Иваново. – 2011. – С. 120-121.

11. Муксинова (Пашкина) Д.А., Гусев В.Ю., Радусhev А.В., Слепухин П.А. Строение внутрикомплексного соединения меди(II) с N',N'-диметилгидразидом *пара-трет*бутилбензойной кислоты // Сборник докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Суздаль. – 2011. – С. 118-119.
12. Муксинова (Пашкина) Д.А. Комплексообразование N',N'-диалкилгидразидов *пара-трет*бутилбензойной кислоты с ионами меди(II) // Сборник докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012». – Санкт-Петербург. – 2012. – С.260-261.
13. Муксинова (Пашкина) Д.А., Гусев В.Ю. N',N'-Диалкилгидразиды *пара-трет*бутилбензойной кислоты – новые экстракционные реагенты меди(II) из аммиачных сред // Сборник докладов III Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике». – Пермь. – 2012. – С. 146-150.